

16-
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

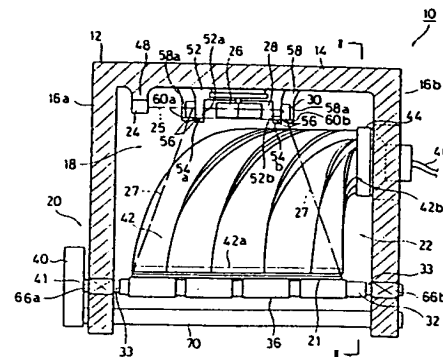
As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(54) LIGHT BEAM SCANNER

(11) 3-246513 (A) (43) 1.11.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-44859 (22) 26.2.1990
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) SHUJI ONO
 (51) Int. Cl⁵. G02B26/10, H04N1/028, H04N1/04

PURPOSE: To decrease the number of components and the man-hours by using a frame where a top plate fitted with the optical element of a main scanning system constituting an optical system, and two side plates pivotally supporting the rotary shaft of a rotary member such as the roller of a subscanning system constituting a conveyance system are integrated.

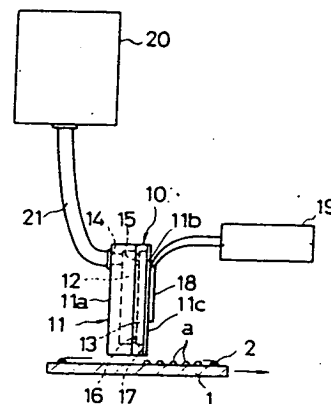
CONSTITUTION: The frame 12 consisting integrally of at least the top plate 14 and two side plates 16a and 16b is provided, the optical element of the main scanning system 18 is fitted on or beneath a chemical surface plate as the ceiling plate 14, and the rotary member for conveyance of the subscanning system 20 is supported pivotally on the two side plates 16a and 16b. The plate materials which constitute the engine frame is made thin, and members which reinforce them are made thin and decreased in number to obtain necessary strength and rigidity. Consequently, the small-sized, low-cost, and compact device which is small in the number of components and has adjustment and assembly man-hours decreased is obtained.

**(54) METHOD FOR SUPPLYING LIQUID CRYSTAL TO SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT**

(11) 3-246514 (A) (43) 1.11.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-42441 (22) 26.2.1990
 (71) CASIO COMPUT CO LTD (72) MITSURU NAKADA
 (51) Int. Cl⁵. G02F1/13, G02F1/1341

PURPOSE: To accurately control the amount of supplied liquid crystal in a small unit and to supply a proper amount of liquid crystal which is neither excessive nor deficient onto a substrate by dripping the liquid crystal on the substrate with a liquid crystal supply nozzle which discharges the liquid crystal by the vibration of the piezoelectric element.

CONSTITUTION: The liquid crystal supply nozzle 10 which discharges a specific amount of liquid crystal supplied from a liquid crystal tank 320 by the vibration of the piezoelectric element 18 is used to drip the liquid crystal discharged from this nozzle on the substrate 1 plural times. The amount of liquid crystal from the liquid crystal supply nozzle 10 is therefore determined by the area and amplitude of the vibration part of the nozzle 10 and the amplitude of this vibration part is controlled with a voltage applied to the piezoelectric element 18, so the amount of liquid crystal dripped from the nozzle 10 each time is controllable to an extremely small amount. Consequently, the amount of liquid crystal which is supplied can accurately be controlled in small units and the liquid crystal can be supplied onto the substrate by the proper amount which is neither excessive nor deficient.



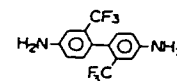
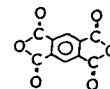
2: seal material, 11c: diaphragm, 19: oscillation circuit.
 a: liquid crystal

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(11) 3-246515 (A) (43) 1.11.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-44971 (22) 26.2.1990
 (71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>
 (72) KAZUE TAKAHASHI(3)
 (51) Int. Cl⁵. G02F1/1333, C08G73/10

PURPOSE: To improve the transparency and contrast of the element by forming the element of the polyimide obtd. by bringing ≥ 1 kinds selected from specific tetracarboxylic dianhydrides and ≥ 1 kinds selected from specific diamines into reaction.

CONSTITUTION: A substrate made of a plastic film is formed of the polyimide obtd. by bringing ≥ 1 kinds selected from the tetracarboxylic dianhydrides expressed by formula I and ≥ 1 kinds selected from the diamines expressed by formula II into reaction. The polyimide film constituting the substrate of this liquid crystal display element is formed by dissolving the polyamic acid obtd by bringing the tetracarboxylic dianhydride of, for example, the formula I and the diamine of the formula II into reaction in a solvent or the mixture composed thereof into a solvent to prepare varnish and applying this varnish on a plate body, then subjecting the coating to a heat treatment. The liquid crystal display element which has excellent transparency and high contrast and is improved in the durability to temp. change, etc., is obtd. in this way.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-246515

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月1日

G 02 F 1/1333
C 08 G 73/10

5 0 0
N T F

7724-2K
8830-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 液晶表示素子

⑯ 特 願 平2-44971

⑰ 出 願 平2(1990)2月26日

⑱ 発 明 者 高 橋 和 枝 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑲ 発 明 者 山 田 典 義 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑲ 発 明 者 西 史 郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑲ 発 明 者 松 元 史 朗 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内
⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 志賀 正武

明 細 書

1. 発明の名称

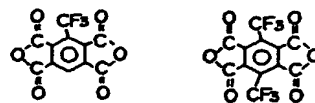
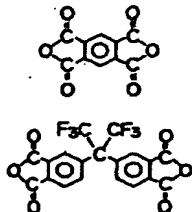
液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

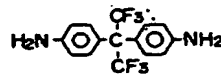
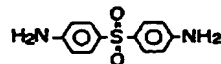
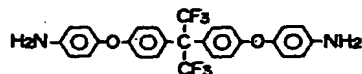
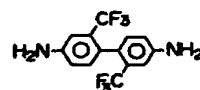
高分子液晶からなる液晶層と、透明電極が形成されたプラスチックフィルム製基板とからなる液晶表示素子であって、

前記プラスチックフィルム製基板が、下記(a)に挙げたテトラカルボン酸二無水物から選ばれた1種以上と、下記(b)に挙げたジアミンから選ばれた1種以上とを反応させて得られたポリイミドによって形成されていることを特徴とする液晶表示素子。

(a) テトラカルボン酸二無水物



(b) ジアミン



3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、フィルム成形可能な高分子液晶あるいはその組成物と、透明性および耐久性の改善されたプラスチックフィルム基板とからなる曲面表

示可能な液晶表示素子に関する。

「従来の技術」

液晶表示素子は、小型、軽量、低消費電力という特徴を有するもので、近年実用化の検討が急速に進み、またその多様化が注目されている。そして今日この液晶表示素子に高分子液晶を用いる研究が行なわれている。

高分子液晶を用いた液晶表示素子としては、特開昭63-318526号公報によって提案されたものがある。この液晶表示素子は、高分子液晶からなる液晶層をガラス基板で挟んだものである。この液晶表示素子は、フィルム形成能に劣る高分子液晶が用いられている上に、基板がガラスによって形成されているので曲面表示用の液晶表示素子としては不適当なものであった。

これに対して、フィルム状に成形できる高分子液晶を用いて液晶層を形成し、これをプラスチックフィルム製の基板で挟むと、曲面表示における信頼性に優れかつ量産にも適した液晶表示素子を提供することができる。

すP E T等とI T Oとの熱膨張率の差が大きいため、特に温度変化にさらされると透明電極に亀裂が生じ易く抵抗値が増大し易い。このため従来の液晶表示素子は、温度変化に対する耐久性に欠ける不満があり、その改善も要望されていた。

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、透明性に優れ高コントラストであるうえ、温度変化等に対する耐久性向上も可能な液晶表示素子を提供することを目的とする。

「課題を解決するための手段」

本発明の液晶表示素子は、高分子液晶からなる液晶層と、透明電極が形成されたプラスチックフィルム製基板とからなる液晶表示素子であって、下記(a)に挙げたテトラカルボン酸二無水物から選ばれた1種以上と、下記(b)に挙げたジアミンから選ばれた1種以上とを反応させて得られたポリイミドによって、前記プラスチックフィルム製基板が形成されたものである。

(a)テトラカルボン酸二無水物

従来このような液晶表示素子の基板には、ポリエーテルサルフォン(P E S)や一軸延伸ポリエチレンテレフタレート(P E T)からなるフィルムを用いることが提案されている。

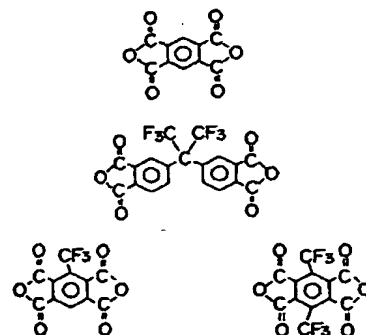
「発明が解決しようとする課題」

ところが、基板がP E SやP E Tで形成された液晶表示素子においては、インジウムスズ酸化物(I T O)等からなる透明電極を層くすると透明電極の表面抵抗が高くなって電極としての性能が悪化するため、透明電極を厚く形成する必要があり、これにより基板の光透過率が損なわれていた。

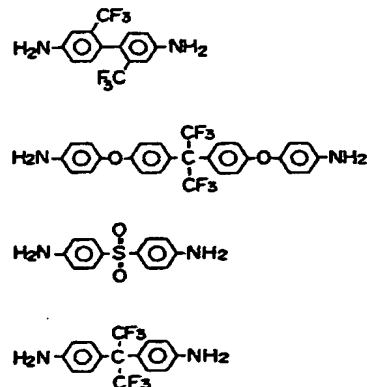
また前記従来の液晶表示素子の基板をなす、P E T等は体積固有抵抗や耐電圧が小さいため、前記従来の液晶表示素子では基板を厚く形成しなければならず、この点でも基板の光透過率が損なわれていた。

このような理由により、前記従来の液晶表示素子は、透明性に劣る低コントラストのものとなっていた。

さらに前記従来の液晶表示素子では、基板をな

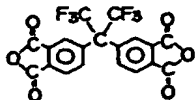


(b)ジアミン

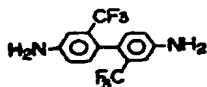


この液晶表示素子の基板をなすポリイミドフィルムは、前記テトラカルボン酸二無水 (a) とジアミン (b) とを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸あるいはその混合物を溶媒中に溶解してワニスとし、このワニスを板体に塗布したあと、熱処理(乾燥・硬化)させることにより作成できる。

この場合、テトラカルボン酸二無水物 (a) として下記 2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物を用い、



ジアミン (b) として下記 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルを用いた場合は、

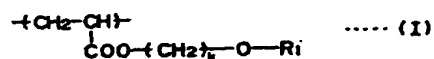


これらを溶媒中で反応させて得られるポリアミック酸をイミド化率 20% ~ 98% の範囲でイミド

ドフィルムを 200 ~ 400℃ の温度範囲に加熱した状態で ITO をエレクトロンサイクロトロンレゾナンス (ECR) スパッタする方法などが好適である。

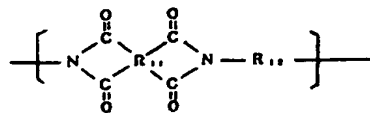
本発明の液晶表示素子の液晶層をなす高分子液晶としては、下記一般式 (I) ~ (III) で示す繰り返し単位を有する高分子、共重合体あるいはそれらに他の高分子や低分子液晶化合物を配合した液晶組成物、または高分子マトリクスと低分子液晶からなる組成物等が好適に用いられる。以下に例示する高分子液晶は、電界等の外的因子に対する応答が速く、動画表示に適するものである。またフィルム形成能を有するため大画面表示素子や曲面表示素子に適している。さらにここに例示された高分子液晶のうち、光学活性アルキル基に隣接してケトン基を有するものは、特に電界等の外的因子の変化に対する応答速度が良好である。


① ポリアクリレート系を主成分とする高分子液晶

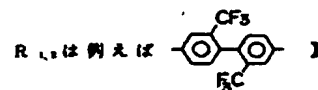


化することが望ましい。このようにして得られたポリイミドフィルムは、光透過率に特に優れたものとなる。

前記化合物 (a) (b) を前述のように反応させることにより得られるポリイミドとしては、下記一般式で示されるものを例示できる。



【式中 R₁₁ は、例えば 、



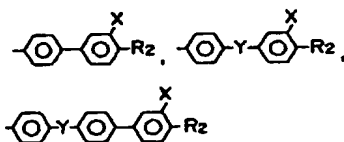
これらポリイミドのうち、フッ素置換基が導入されたものは、熱膨張係数、誘電率、屈折率をより一層低減することができる。

この液晶表示素子の透明電極を形成する材料としては、インジウムスズ酸化物 (ITO) 等を例示できる。この透明電極を形成するには、ポリイミ

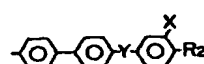
【(I) 式中

k は 1 ~ 20 の整数、

R₁ は



または



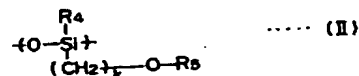
X は水素、水酸基、ハロゲン基またはニトリル基

Y は -COO-、-OCO-、-CH₂O- または -OCH₂-

R₂ は -COR₃、-COOR₃、-OCOR₃、-OR₃ または -R₃、

R₃ は光学活性アルキル基を示す。】

② ポリシロキサン系を主成分とする高分子液晶

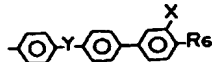
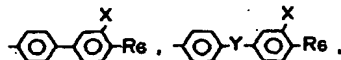


【(II) 式中

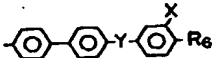
R₁は低級アルキル基、

kは1~20の整数、

R₂は



または



Xは水素、水酸基、ハロゲン基またはニトリル基

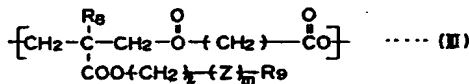
Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ ま

たは $-\text{OCH}_2-$

R₆は $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{OR}$ 、または $-\text{R}$ 、

Rは光学活性アルキル基を示す。]

③ ポリエステルを主鎖とする高分子液晶



【(III)式中

また前記ポリイミドからなるフィルムは、体積固有抵抗および耐電圧が大であるので、薄膜化されても基板として必要な性能を満足できる。

さらに前記ポリイミドからなる基板は温度変化に対する耐久性が大である。

加えて前記ポリイミドによれば、ITOの熱膨張率($4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)により近似した熱膨張率を有するフィルムを得ることが可能である。

「実施例」

以下、実施例に沿って本発明の液晶表示素子を詳しく説明する。なお本発明の液晶表示素子は、これら実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

第1図は本発明の液晶表示素子の一実施例を示すもので、断面円弧状に形成されている。第1図中符号1は高分子液晶層である。高分子液晶層1は、ポリイミド製配向膜2および透明電極3が形成されたプラスチックフィルム基板4、4の間に挟まれている。そして各プラスチックフィルム基板4、4の外側には保護膜5、5が積層されてい

R₉はHまたはC₆H₅、

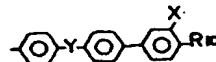
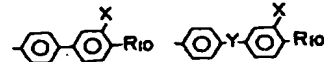
kは1~20の整数、

lは1~30の整数

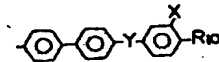
mは0または1

Zは酸素またはCOO

R₁₀は



または



Xは水素、水酸基、ハロゲン基またはニトリル基

Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ ま

たは $-\text{OCH}_2-$

R₁₀は $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{OR}$ 、または $-\text{R}$ 、

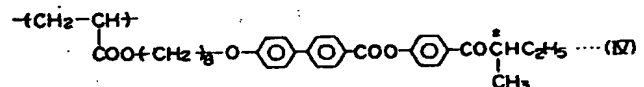
R₁₁は光学活性アルキル基を示す。]

「作用」

前記ポリイミドからなるフィルム上に形成された透明電極は薄膜化されても表面抵抗は小である。

る。この液晶表示素子の高分子液晶層1は膜厚4 μm に形成されている。また基板は厚さ70 μm 、透明電極3は膜厚1800 \AA に形成されている。

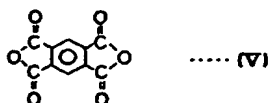
この液晶表示素子の高分子液晶層1は、下記構造式(IV)で表される繰り返し単位を有する高分子液晶を1軸延伸処理することによって製造されたものである。



この高分子液晶化合物は、本発明者が先に公開した特願昭63-278616号に記載した製造方法と略同様に製造されたものである。すなわち、まず4-(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸と水酸化ナトリウムとをエタノールと水との混合液に溶解し、この溶液にジブロモオクタンを加えて所定時間撹拌したのち冷却し、ついでこの溶液に希塩酸を加えて析出させた沈殿を精製して得られて置換安息香酸類の酸ハロゲン化物を合成した。他方これとは別にS-(+)-メチルブタン

酸に無水塩化亜鉛を混合し、これを加熱して溶解させた後メトキシベンゼンを加え、これを攪拌しながら所定温度まで加熱したあと、室温まで冷却し、濃塩酸と水との混合液を加えた。このものからエチルエーテル抽出されたものを炭酸水素ナトリウム水溶液と水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を除去して得られた液状反応混合物をシリカゲルカラムで精製して光学活性基を有する置換ベンゼン類を得た。つぎにこれらをビリジンのような塩基性溶媒の存在下に反応させることにより中間体を得、さらにこの中間体をアクリル酸あるいはメタクリル酸とのエステル化によりモノマーを得、これをラジカル重合させることにより前記高分子液晶化合物を得た。

この実施例1の液晶表示素子のプラスチックフィルム基板4は、下記構造式Vで表されるピロメリット酸二無水物と



前記透明電極3は、インジウムスズ酸化物(ITO)によって形成されている。この透明電極3は、前記ポリイミドフィルムを高温に加熱した状態でECRスパッタすることによって形成されたものである。

この透明電極3が形成された基板4の特性を第1表に示す。第1表の熱膨張率の欄から明らかであるように、この実施例1で作成されたポリイミドフィルムは特に熱膨張率が小である。

この液晶表示素子は、透明性が良く高コントラストであった。また、曲面状態での使用にも十分耐えるものであった。

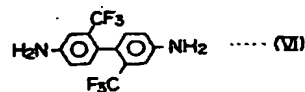
またこの液晶表示素子を $-20^{\circ}\text{C} + 60^{\circ}\text{C}$ 、1000回の温度サイクル試験に供したが、動作異常は起こらなかった。

(実施例2)

基板4,4をなすポリイミドを下記のものに変えた点のみ実施例1と異なる液晶表示素子を製作した。

この実施例2で用いられたポリイミドは、下記

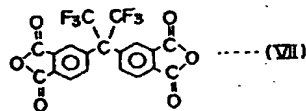
下記構造式IXで示される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル



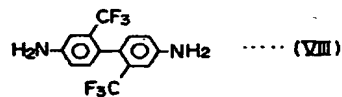
とを反応させて得られたものである。

このポリイミドフィルムの製造は、本発明者らが先に出願した特願平1-201170号に記載した方法で行なわれた。すなわち前記2種類の化合物をN,N-ジメチルアセトアミド(DMA)中に加え、これを窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌して得られたポアミック酸のDMA溶液(粘度約80ポアズ)を、アルミニウム板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下、70℃で2時間、ついで160℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間加熱キュアしてアルミニウム板表面にポリイミドフィルムを形成した。この後、このアルミニウム板を10% HCl水溶液に浸漬してアルミニウム板を溶解することによってポリイミドフィルムを得た。

構造式VIIで表される2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と



下記構造式VIIIで表される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル



とを反応させることによって得られたものを用いた。

このポリイミドの合成は、本発明者らが先に出願した特願昭1-196501号に記載した方法と同様に行なわれた。すなわち、まず前記2種類の化合物をN,N-ジメチルアセトアミド中に加え窒素雰囲気下で混合、攪拌しつつ室温で24時間反応を進め、濃度15重量%のポリアミック酸溶液(ポリイミドワニス)を得た。次に、このポリ

アミック酸溶液を風乾した後、200℃で1時間熱処理し、この後N,N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解し、濃度20重量%のポリアミック酸溶液を得た。この溶液中に含まれているポリイミドのイミド化率を核磁気共鳴装置で調べたところ98%であった。次にこのポリアミック酸溶液を石英板上にスピンコートし70℃×2時間、200℃×1時間、300℃×1時間の熱処理を行い厚さ70μmの基板用ポリイミドフィルムとした。

このポリイミドフィルムに実施例1と同様にITOを蒸着した。このものの特性を第1表に示す。

この実施例2の液晶表示素子も透明性が良く、また曲面状態での使用に十分耐えるものであった。また実施例1と同様の温度サイクル試験に供したところ、この実施例2のものも劣化は起こらなかった。

(比較例1)

実施例1のものと比較して、厚さ70μmのPESフィルムで基板を形成した点のみ異なる液晶

表示素子を製造した。

PESフィルムにITOを1800Å蒸着したものの特性を第1表に示す。

この液晶表示素子を実施例1と同様の温度サイクル試験に供したところ動作異常が起こった。

(比較例2)

実施例1のものと比較して、基板を厚さ70μmのPETフィルムで形成した点のみ異なる液晶表示素子を製造した。

PETフィルムにITOを1800Å蒸着したものの特性を第1表に示す。

この液晶表示素子を実施例1と同様の温度サイクル試験に供したところ動作異常が起こった。

以下余白

第 1 表

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
プラスチック フィルム	無水物	(V)	(VI)	PES	PET
	ジアミン	(VI)	(VII)		
表面抵抗* (Ω/\square)		30	30	600	500
透 明 性* (%)		84	86	86	88
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		4.0×10^{17}	6.0×10^{17}	3.2×10^{16}	2.0×10^{16}
耐電圧(短時間法)(KV/cm)		230	220	140	165
熱膨張率 ($\text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$)		0.2×10^{-5}	5.4×10^{-5}	4.7×10^{-5}	6.0×10^{-5}
曲げ強度 (kg/cm^2)		1300	950	1320	1170
曲げ弾性率 (kg/cm^2)		47000	26000	26500	28800

* 膜厚70μmのフィルムに膜厚1800ÅのITOを蒸着した試料で測定。

前記第1表の表面抵抗の欄の数値を比較すると、実施例1,2の液晶表示素子を形成する基板4では、透明電極3の表面抵抗が小であることが判る。このように実施例の液晶表示素子では、透明電極3の表面抵抗が小であるので、ITO製透明電極をより一層薄膜化して、光透過率の改善、コントラストの向上を実現することが可能であることが判明した。

また実施例1,2の液晶表示素子の基板4をなすポリイミドフィルムは、体積固有抵抗や耐電圧が大であるので、基板4を薄く設計しても基板として必要な性能を確保でき、基板の薄膜化による液晶表示素子の透明性向上を図ることが可能であることが判明した。

さらに前記実施例の液晶表示素子は、基板4をなすポリイミドとITOとの熱膨張率の差が小さい等の要因により、温度変化に対する耐久性に優れたものであることを確認できた。

「発明の効果」

以上説明したように本発明の液晶表示素子は、

透明性向上を図ることが可能である。

よって本発明の液晶表示素子は、基板および透明電極を薄膜化することにより、素子の透明性およびコントラストの向上を図ることができるものとなる。

さらに本発明の液晶表示素子においては、基板をなすポリイミドの熱膨張率をITOのそれに近似させることが可能であり、温度変化等に対する耐久性に優れ、使用温度範囲の広い素子を設計することが可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の液晶表示素子の一実施例を示す断面図である。

- 1…高分子液晶層、
- 2…配向膜、
- 3…透明電極、
- 4…プラスチックフィルム基板、
- 5…保護膜。

所定のテトラカルボン酸二無水物と所定のジアミンとから得られるポリイミドによって基板が形成されると共に、液晶層が高分子液晶によって形成されており、全構成要素がフィルムであるため湾曲状態での携帯、曲面表示も可能であり、その作成は容易である。また大画面表示にも対応できるものとなる。

加えて本発明の液晶表示素子では、所定のテトラカルボン酸二無水物と所定のジアミンとから得られるポリイミドによって基板が形成されているので、基板上に形成された透明電極の表面抵抗が小である。従ってこの発明の液晶表示素子によれば、透明電極をより一層薄膜化して、素子の透明性の改善、コントラストの向上を実現することが可能であることが判明した。

また本発明の液晶表示素子では、基板をなすポリイミドフィルムの体積固有抵抗や耐電圧が大なので、基板を薄く設計しても基板として必要な性能を満足することができる。従って本発明の液晶表示素子は、基板の薄膜化による液晶表示素子の

第1図

